

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



D4

<p>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup> : <b>H01M 8/10, 8/02</b></p>	<b>A1</b>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/60650</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. November 1999 (25.11.99)</p>		
<table style="width: 100%; border: none;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02233</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1999 (01.04.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 21 978.4      18. Mai 1998 (18.05.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FIRMA CARL FREUDENBERG [DE/DE]; Höhrerweg 2-4, D-69469 Weinheim (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STIMMING, Ulrich [DE/DE]; Hassstrasse 72, D-80798 München (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top; border: none;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02233</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1999 (01.04.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 21 978.4      18. Mai 1998 (18.05.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FIRMA CARL FREUDENBERG [DE/DE]; Höhrerweg 2-4, D-69469 Weinheim (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STIMMING, Ulrich [DE/DE]; Hassstrasse 72, D-80798 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/02233</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 1. April 1999 (01.04.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 198 21 978.4      18. Mai 1998 (18.05.98)      DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FIRMA CARL FREUDENBERG [DE/DE]; Höhrerweg 2-4, D-69469 Weinheim (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STIMMING, Ulrich [DE/DE]; Hassstrasse 72, D-80798 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p>			

(54) Title: MEMBRANE-ELECTRODE UNIT FOR A FUEL CELL

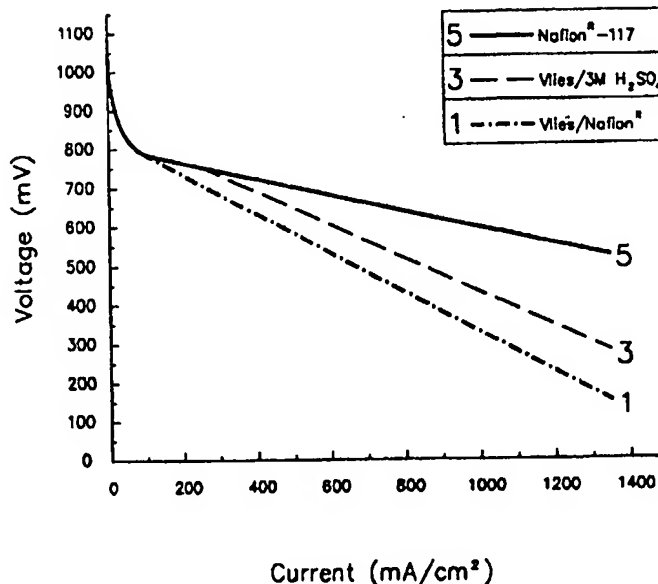
(54) Bezeichnung: MEMBRAN-ELEKTRODEN-EINHEIT FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE

(57) Abstract

The invention relates to a membrane electrode unit for a fuel cell, comprising an optionally catalyst-coated anode, an optionally catalyst-coated cathode and a proton conductor located between said anode and said cathode. The proton conductor consists of a microfibre-fleece material which has been impregnated with an electrolyte to the point of saturation. The fleece material is chemically inert in relation to the electrolyte at temperatures of up to +200 °C and in oxidising and reducing conditions and weighs 20 to 200 g/m<sup>2</sup>. The thickness of the fleece is less than 1 mm and the pore volume is 65 to 92 %.

(57) Zusammenfassung

Eine Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle, umfassend eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Anode, eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Kathode und einen zwischen der Anode und Kathode befindlichen Protonenleiter. Der Protonenleiter ist durch einen Mikrofaservliesstoff gebildet, der mit einem Elektrolyten bis zur Sättigung getränkt ist; wobei der Vliesstoff bei Temperaturen bis zu +200 °C sowie unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten ist, wobei das Vliesstoffgewicht 20 bis 200 g/m<sup>2</sup> beträgt; wobei die Vliesstoffdicke kleiner ist als 1 mm und wobei das Porenvolumen 65 bis 92 % beträgt.



### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

5

## Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle

10

### Beschreibung

#### Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle,  
15 umfassend eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Anode,  
eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Kathode, einen zwischen der Anode und Kathode befindlichen Protonenleiter.

#### Stand der Technik

20

Eine solche Einheit ist bekannt. Sie bewirkt eine Trennung von ionischem und elektrischem Weg bei der Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff enthalten-  
den Reaktionsgasen oder Strömungskomponenten in einer Brennstoffzelle  
zwecks direkter Umwandlung chemischer in elektrische Energie.

25

Wesen und Wirkungsweise verschiedener Typen von Brennstoffzellen sind beschrieben von K.-D. Kreuer und J. Maier in „Spektrum der Wissenschaft“ (Juli 1995), 92-96.

30

Die Elektroden müssen sehr gute Elektronenleiter sein (elektrischer Widerstand um  $0,1 \Omega \text{ cm}^{-1}$ ). Sie sollen - im Verein mit der Elektrolytoberfläche - die erforderliche Reaktion katalysieren. Der Elektrolyt muß eine hohe Ionenleitfähigkeit

haben bei möglichst geringer elektronischer Leitfähigkeit. Er muß außerdem möglichst undurchlässig für die Ausgangsgase sein. Alle Materialien sollen untereinander sowie mit den Reaktionsteilnehmern chemisch inert sein, dürfen also keine unerwünschten Verbindungen miteinander eingehen unter den stark oxidierenden Bedingungen an der Kathode sowie den stark reduzierenden Bedingungen an der Anode.

Um mehrere Einzelzellen zu Zellenstapeln zu verschalten, muß eine hinreichende mechanische Belastbarkeit der in den Einzelzellen enthaltenen, festen Bestandteile gegeben sein. Ferner spielen Material- und Prozeßkosten, Lebensdauer und Umweltverträglichkeit der Zellenbestandteile eine wichtige Rolle.

Für Betriebstemperaturen von 80 bis 90°C haben sich protonenleitende Polymermembranen bei Brennstoffzellen durchgesetzt. Sie vereinen in sich die Fähigkeit von Flüssigkeiten, den Molekülen und Protonen eine freie Beweglichkeit zu geben, und diejenige von Feststoffen, formstabil zu sein. Nahezu ideal werden diese Anforderungen von einer perfluorierten Ionomermembran auf Basis von Polytetrafluorethylen mit sulfonierten Perfluorvinylether-Seitenketten erfüllt. Dieser Werkstoff besteht aus hydrophoben und hydrophilen Bereichen, die sich in Gegenwart von Wasser unter Ausbildung einer gelartigen aber dennoch formstabilen Membran entmischen. Die hydrophobe Hauptkette des Polymeren ist gegen Oxidation und Reduktion sehr beständig und verleiht der Membran auch in gequollenem Zustand ein formstabiles Gerüst. Die in Wasser gequollenen hydrophilen, flüssigkeitsähnlichen sulfonsäurehaltigen Seitenketten ermöglichen die sehr gute Protonenleitfähigkeit. Die Porengröße von wenigen Nanometern entspricht den Abmessungen einiger weniger Wassermoleküle. Die Gegenwart des Wassers ermöglicht eine hohe Protonenbeweglichkeit in den Kanälen und Poren.

30

Nachteilig an diesem Kationenaustauscher ist, wie bereits in der zitierten Literaturstelle beschrieben, sein hoher Preis, bedingt durch das aufwendige Herstel-

lungsverfahren. Ferner bereitet auch seine Entsorgung bzw. das Recycling ökologische Probleme.

Im Betrieb der Brennstoffzelle neigen solche Membranen zum Austrocknen insbesondere dann, wenn der Verbrennungs-Sauerstoff mittels eines Luftstromes der Zelle zugeführt wird, jedoch auch aufgrund der Eigenschaft des Protonenstromes, Wassermoleküle von der Anode zur Kathode hin zu transportieren.

Das obere Ende der thermischen Stabilität der bekannten Folie bzw. deren Sulfonsäuregruppen liegt bei 90 bis 100 °C; der morphologische Aufbau beginnt bei höheren Temperaturen zusammenzubrechen.

Höheren Betriebstemperaturen verschließt sich daher die bekannte perfluorierte Ionomermembran als eigenständige Folie, so daß sie für folgende Anwendungen ungeeignet ist:

a) Verwendung von Wasserstoff aus reformiertem Methanol bei Temperaturen über 130 °C als Brennstoff (dieses Verfahren ist beschrieben bei U. Benz et al., „Spektrum der Wissenschaft“ (Juli 1995) 97-104);

b) Verwendung bei Temperaturen über 130 °C typischer Weise 150 - 200 °C für direkte Oxidation von Methanol an der Anode.

### Darstellung der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, eine Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle bereitzustellen, welche die genannten vorteilhaften Eigenschaften der perfluorierten Ionomermembran mit den folgenden Eigenschaften ergänzt:

1. Verringerung der Herstellungskosten gegenüber der Polymermembran des Standes der Technik

2. Verringerung der Schadstoffe beim Entsorgen

3. Temperaturbeständigkeit bis zu 200 °C im Interesse der Verringerung der  
5 Wirkung von Katalysatorgiften, der Verwendbarkeit von Wasserstoff aus reformiertem Methanol als Brennstoff, der internen Reformierung von Methanol bzw. der direkten Oxidation von Methanol.

10 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß bei einer Membranelektroden Einheit nach dem Oberbegriff durch die kennzeichnenden Merkmale von Anspruch 1 gelöst. Auf vorteilhafte Ausgestaltungen nehmen die Unteransprüche Bezug.

Erfindungsgemäß ist es vorgesehen, daß der Protonenleiter gebildet ist durch einen Mikrofaser-Vliesstoff, der mit einem Elektrolyten bis zur Sättigung ge-  
15 tränkt ist; wobei der Vliesstoff bei Temperaturen bis zu +200 °C sowie unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten ist, wobei das Vliesstoffgewicht: 20 bis 200 g/m<sup>2</sup> beträgt; wobei die Vliesstoffdicke maximal 1 mm beträgt und wobei das Porenvolumen: 65 bis 92 % beträgt.

20 Der mittlere Porenradius des Mikrofaser-Vliesstoffs soll 20 nm bis 10 µm betragen.

Bei dem erfindungsgemäßen Gegenstand stellt das Vliesstoffgerüst des Mikrofaser-Vliesstoffs die mechanische Beständigkeit der Membran sicher, so daß  
25 der Elektrolyt diese Aufgabe nicht mehr erfüllen muß. Hierdurch können die Materialkosten für die Membran um bis zu 90 % reduziert werden, verglichen z. B. mit den Aufwendungen für die Herstellung einer entsprechend dimensionierten, eigenständigen Membran aus perfluoriertem Ionomer.

30 Der Mikrofaser-Vliesstoff kann mit perfluoriertem Ionomer gefüllt sein, wobei das perfluorierte Ionomer ein Polytetrafluorethylen mit sulfonierten Perfluorvinyle-

ther-Seitenketten sein kann. Als Alternative bietet es sich an, den Mikrofaservliesstoff mit ein- bis 5-molarer, wäßriger Schwefelsäurelösung oder mit konzentrierter Phosphorsäure zu tränken. Des weiteren ist es möglich, hydratisiertes Zirkoniumphosphat und Ammoniumdihydrogenphosphat zu verwenden.

5

Die folgenden Beispiele sollen verdeutlichen, daß die Erfindung bezüglich der Leistung der Brennstoffzelle (Ionenleitfähigkeit) einer reinen Polymermembran aus perfluoriertem Ionomer gleichzusetzen ist, ohne die bisherigen, kostspieligen Werkstoffe verwenden zu müssen.

10

### Ausführung der Erfindung

Den Beispielen sind Basismaterialien gemeinsam, welche im folgenden beschrieben werden:

15

Vliesstoffmaterial: Polysulfon-Fasern mit rechteckigem Querschnitt (Breite 6 bis 13  $\mu\text{m}$ , Höhe 1,7 bis 2,4  $\mu\text{m}$ ).

Mechanische Eigenschaften des Polysulfon-Materials: Schmelzbereich: 343 bis 399 °C.

20

Zugfestigkeit: 70 MPa

Bruchdehnung: 50 bis 100 %

E-Modul: 2,4 GPa

Biegetemperatur unter 1,8 MPa Last: 174 °C

25

Herstellung der Fasern: Verspinnen einer Lösung von Polysulfon in Methylenchlorid im elektrostatischen Feld. Beispielhaft kann dazu eine Vorrichtung gemäß DE-OS 26 20 399 verwendet werden. Die Fasern werden auf einem linear kontinuierlich bewegten, textilen Träger gesammelt.

30

Vliesstoff-Eigenschaften:

Gewicht: 150 g/m<sup>2</sup>

Dicke (komprimiert): 0,05 mm

Dicke (getränkt mit Elektrolyt): 0,18 mm

Mittlere Porenradien im unkomprimierten Zustand: 8  $\mu\text{m}$

Mittlere Porenradien im komprimierten Zustand: 4  $\mu\text{m}$

Porenvolumen: 83 %

5

Die Temperaturbeständigkeit der erfindungsgemäßen Membran wird, wenn dem nicht andere Gründe entgegenstehen, im wesentlichen vom Vliesstoffmaterial bestimmt und endet demzufolge erst bei etwa 174 °C für den reinen Faserwerkstoff Polysulfon. Infolge der mechanischen Verbindung der Fasern im Vliesstoff untereinander erhöht sich die mechanische Stabilität zudem auch bis zu Temperaturen von 250 °C. Somit ist ein Hochtemperatur-Betrieb der Brennstoffzelle möglich, was die Vergiftung des Anodenkatalysators deutlich reduzieren kann.

#### 15 **Beispiel 1**

Der Mikrofaservliesstoff wird mit flüssigem Nafion, einem handelsüblichen, perfluorierten Ionomeren der Firma DuPont, in einer Glasfritte von 16 mm Durchmesser überschichtet. Durch Anlegen eines leichten Unterdruckes wird die flüssige Phase in die Porenstruktur des Vliesstoffs gesogen. Zur Entfernung von Lösungsmitteln wird die so getränkte Membran bei 60 °C im Trockenschrank behandelt. Die Aufbewahrung bis zur Weiterverarbeitung ist danach in destilliertem Wasser möglich.



**Beispiele 2 bis 4:**

Der Mikrofaservliesstoff wird mit drei verschiedenen molaren, wässrigen Schwefelsäure-Lösungen analog Beispiel 1 getränkt, wobei jedoch zur Herabsetzung der Viskosität die Schwefelsäure auf etwa 70 °C erhitzt wird. Ohne ein anderes Ergebnis zu erhalten, kann der Vliesstoff auch in der auf 70 °C erhitzten Säure einige Minuten ausgekocht werden.

Die Aufbewahrung der so erhaltenen Membran erfolgt zweckmäßig in dem entsprechenden Tränkmedium.

Für die auf diese Weise präparierten Membranen wurden mit einer Methode nach DIN 53 779 vom März 1979 folgende spezifische Leitfähigkeiten ermittelt:

Beispiel	Meßtemperatur °C	spez. Leitfähigkeit S/cm
1	23	0,016
2 1 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	0,031
3 3 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	0,041
4 5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	18	0,080
5 (Vergleichsbsp.)	25	0,070

Beispiel 5 in der Tabelle repräsentiert ein Vergleichsbeispiel für entsprechende Messungen an einer 125 µm dicken, selbsttragenden Polymermembran des Standes der Technik aus perfluoriertem Ionomer (Nafion-117, DuPont).

Die Werte für die spezifische Leitfähigkeit S/cm zeigen deutlich, daß mit der erfindungsgemäßen, gegenüber reinem Nafion wesentlich kostengünstigeren, konstruktiv einfacheren und mechanisch beständigeren Membran der Betrieb einer Brennstoffzelle mit dem Stand der Technik entsprechenden Leistungen  
5 möglich ist. Für den Einsatz bei Temperaturen über 100° C ist als Ionenleiter konzentrierte Phosphorsäure brauchbar.

Im Vergleich zu einer gequollenen Nafion-Membran von beispielsweise 125 µm Dicke sind die in den Beispielen 1 bis 4 verwendeten, mit Elektrolyt getränkten  
10 Vliesstoffe doppelt so dick.

Die Leistung der Brennstoffzelle, welche sich aus dem Produkt von Spannung und Stromstärke ergibt, kann nicht nur durch höhere Säurekonzentrationen, d. h. höhere spezifische Leitfähigkeiten S/cm, erreicht werden, sondern auch  
15 durch Erniedrigung der Diffusionshemmung durch die Verwendung dünnerer Vliesstoffe.

Beispielhaft sind in der Figur die entsprechenden Strom/Spannungskurven bei Raumtemperatur gezeigt, welche den Beispielen 1, 3 und 5 entsprechen. Es  
20 ergibt sich, daß, verglichen mit dem Stand der Technik (Beispiel 5), vergleichbare Kurvenverläufe durch die erfindungsgemäßen Membranen erzielt werden. Die oben angesprochenen Effekte einer höheren Zellenleistung durch höhere Säurekonzentration beziehungsweise dünnere Vliesstoffmaterialien würde sich bei dieser Darstellung durch eine Verschiebung der Kurven in positiver Rich-  
25 tung der Ordinate auswirken.

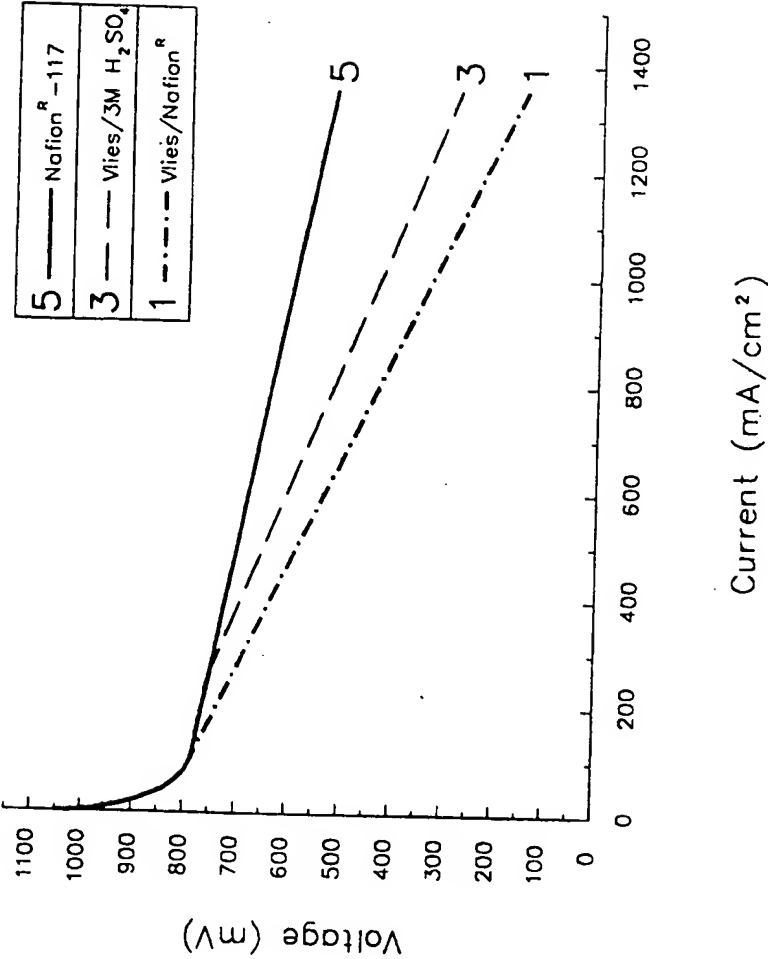
Auf Grund der hohen Temperaturbeständigkeit des Vlieses sind für Anwendungen bei Temperaturen über 100°C als Elektrolyte auch konzentrierte Phosphorsäure brauchbar.

## Patentansprüche

- 5 1. Membran-Elektroden-Einheit für eine Brennstoffzelle, umfassend eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Anode, eine gegebenenfalls mit einem Katalysator beschichtete Kathode, einen zwischen der Anode und Kathode befindlichen Protonenleiter, dadurch gekennzeichnet, daß der Protonenleiter gebildet ist durch einen Mikrofaser-Vliesstoff, der mit einem Elektrolyten bis zur Sättigung getränkt ist; wobei der Vliesstoff bei Temperaturen bis zu +200 °C sowie unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten ist, wobei das Vliesstoffgewicht: 20 bis 200 g/m<sup>2</sup> beträgt; wobei die Vliesstoffdicke kleiner ist als 1 mm und wobei das Porenvolumen: 65 bis 92 % beträgt.
- 10
- 15 2. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff einen mittleren Porenradius von 20 nm bis 10 µm aufweist.
- 20 3. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff mit perfluoriertem Ionomer gefüllt ist.
- 25 4. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das perfluorierte Ionomer ein Polytetrafluorethylen mit sulfonierten Perfluorvinylether-Seitenketten ist.
- 30 5. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaser-Vliesstoff mit ein- bis 5-molarer, wäßriger Schwefelsäurelösung getränkt ist.

6. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaservliesstoff mit konzentrierter Phosphorsäure getränkt ist.
- 5 7. Membran-Elektroden-Einheit nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Mikrofaservliesstoff mit hydratisiertem Zirkoniumphosphat oder Ammoniumdihydrogenphosphat getränkt ist.

Fig.1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02233

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M8/10 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8813 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 88-087250 XP002113869 & JP 63 037134 A (TOKUYAMA SODA KK), 17 February 1988 (1988-02-17) abstract ---	1-4
A	WO 97 05191 A (HOECHST AG ;HELMER METZMANN FREDDY (DE); SCHLEICHER ANDREAS (DE);) 13 February 1997 (1997-02-13) claims 1,14,17 ---	1
A	DE 24 16 520 A (MINNESOTA MINING & MFG) 24 October 1974 (1974-10-24) page 5, paragraph 2; claim 1; figure --- -/--	1,6



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 August 1999

Date of mailing of the international search report

09/09/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andrews, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/02233

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>US 5 672 438 A (BANERJEE SHOIBAL ET AL)  30 September 1997 (1997-09-30)  column 6, line 57 - column 7, line 31;  figure 3; table 1</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/02233

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 63037134 A	17-02-1988	JP 1763295 C JP 4058822 B	28-05-1993 18-09-1992
WO 9705191 A	13-02-1997	DE 19527435 A DE 19548425 A CA 2227835 A EP 0840760 A	30-01-1997 26-06-1997 13-02-1997 13-05-1998
DE 2416520 A	24-10-1974	CA 1002588 A GB 1435420 A JP 49129840 A US 4007058 A	28-12-1976 12-05-1976 12-12-1974 08-02-1977
US 5672438 A	30-09-1997	CA 2233972 A WO 9714189 A	17-04-1997 17-04-1997



## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 H01M8/10 H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8813 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A18, AN 88-087250 XP002113869 & JP 63 037134 A (TOKUYAMA SODA KK), 17. Februar 1988 (1988-02-17) Zusammenfassung ---	1-4
A	WO 97 05191 A (HOECHST AG ;HELMER METZMANN FREDDY (DE); SCHLEICHER ANDREAS (DE);) 13. Februar 1997 (1997-02-13) Ansprüche 1,14,17 ---	1
A	DE 24 16 520 A (MINNESOTA MINING & MFG) 24. Oktober 1974 (1974-10-24) Seite 5, Absatz 2; Anspruch 1; Abbildung --- -/--	1,6



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. August 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

09/09/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andrews, M

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 672 438 A (BANERJEE SHOIBAL ET AL) 30. September 1997 (1997-09-30) Spalte 6, Zeile 57 - Spalte 7, Zeile 31; Abbildung 3; Tabelle 1 -----	1

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/02233

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 63037134 A	17-02-1988	JP 1763295 C JP 4058822 B	28-05-1993 18-09-1992
WO 9705191 A	13-02-1997	DE 19527435 A DE 19548425 A CA 2227835 A EP 0840760 A	30-01-1997 26-06-1997 13-02-1997 13-05-1998
DE 2416520 A	24-10-1974	CA 1002588 A GB 1435420 A JP 49129840 A US 4007058 A	28-12-1976 12-05-1976 12-12-1974 08-02-1977
US 5672438 A	30-09-1997	CA 2233972 A WO 9714189 A	17-04-1997 17-04-1997